

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

com. US 5,618,648

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-87130

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087				
9/08				
// C 0 8 G 63/00	N L K		G 0 3 G 9/ 08	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-223650	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22) 出願日	平成6年(1994)9月19日	(71) 出願人	000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
		(72) 発明者	堀越 裕三 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72) 発明者	猿渡 紀男 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーバインダ、トナー、電子写真方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 フラッシュ定着性に優れ、耐ボイド性に優れ、環境帯電安定性に優れ、特にフラッシュ定着時に悪臭を発生しないトナーを提供すること。

【構成】 エステル結合および/または脂肪族とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖がエチレンよりなる構成要素を樹脂全量に対して1〜5重量%含有するポリエステル樹脂からなるトナーバインダ。また、ピーク分子量10000以下の架橋ポリエステルとピーク分子量8000以上の直鎖ポリエステルの両方をバインダ樹脂として用い、かつ、直鎖ポリエステルの分子量ピークが架橋ポリエステルの分子量ピークより大きいトナーバインダ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル結合および／または脂肪族とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖がエチレンよりなる構成要素を樹脂全量に対して1～5重量%含有するポリエステル樹脂からなることを特徴とするトナーバインダ。

【請求項2】 前記ポリエステル樹脂において、芳香族環の含有量と前記エチレン鎖の含有量の重量比が50以下である請求項1記載のトナーバインダ。

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂が1～10 KOH 10 g / g の酸価を有する請求項1又は2記載のトナーバインダ。

【請求項4】 前記ポリエステル樹脂において、エステル結合および／またはベンゼン環とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖に結合するメチル側鎖の含有量が樹脂全量に対して1重量%以上である請求項1、2又は3記載のトナーバインダ。

【請求項5】 前記ポリエステル樹脂を50～90重量%含有する請求項1～4のいずれか1項記載のトナーバインダ。

【請求項6】 ピーク分子量10000以下の架橋ポリエステルとピーク分子量8000以上の直鎖ポリエステルの両方をバインダ樹脂として用い、かつ、直鎖ポリエステルの分子量ピークが架橋ポリエステルの分子量ピークより大きいことを特徴とするトナーバインダ。

【請求項7】 請求項6記載のトナーバインダにおいて、前記架橋ポリエステルが請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂であるトナーバインダ。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載のトナーバインダを必須構成要素とすることを特徴とするトナー。

【請求項9】 請求項8に記載のトナーを用いて静電像を現像し、転写し、フラッシュ定着することを特徴とする電子写真方法。

【請求項10】 請求項8に記載のトナーを用いて静電像を現像し、転写し、フラッシュ定着することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はトナーバインダ、トナー、電子写真方法及び装置に係る。とりわけ、フラッシュ定着性に優れ、耐ボイド性に優れ、環境帯電安定性に優れ、特にフラッシュ定着の際に悪臭を発生しないフラッシュ定着トナーバインダの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第297691号などに記載された方式が周知であるが、これは一般には光導電性絶縁体（フォトコンドラムなど）を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段により該光導電性

絶縁体上に光像を照射することによって静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて現像可視化し、必要に応じて紙等にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射などの手段により紙等の記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得るものである。

【0003】これらの静電潜像を現像するためのトナーとしては、従来より天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂中にカーボンブラックなどの着色剤を分散させたものを5～20 μm程度に微粉碎した粒子が用いられている。かかるトナーは通常、トナー単体もしくは鉄粉、ガラスビーズなどの担体物質（キャリア）と混合され静電潜像の現像に用いられる。キャリアとして鉄粉もしくは他の強磁性体粒子を用いる場合、トナーとキャリアからなる現像剤は現像装置内で混合攪拌されることにより摩擦帯電し、さらに現像装置内のマグネットロールが回転することにより磁気ブラシを形成し、該マグネットロールが回転することにより磁気ブラシが光導電性感光体上の静電潜像部分に運ばれ、帯電したトナーのみが電氣的吸引力により潜像に付着することによって行われる。現像後、トナー濃度の低下した現像剤には新たにトナーが添加され、一定のトナー濃度を維持し、繰り返し使用される。

【0004】一方、感光ドラム上に形成されたトナー粉像はコロナ転写、ローラ転写等により、記録媒体（例えば、紙など）に写しとられる。記録媒体に転写されたトナー粉像は、粉の状態で紙に付着して画像を形成しており、例えば、指でこすれば該粉像は崩れる状態にある。記録媒体上のトナー粉像を定着させるためには、該粉像を熔融して記録媒体に固着させることが必要であり、その方法としては前記の種々の方法がある。それらの方法の中で、光定着の代表的な方法であるフラッシュ定着は、例えば、キセノンフラッシュランプなどの放電管の閃光によって定着する方法であって、以下のような特徴を有している。

①非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない。

②電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

③システムダウンにより定着器内に記録紙が詰まっても発火しない。

④のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく定着可能である。

【0005】フラッシュ定着によってトナーが記録紙に固着する過程は次の通りである。前述のようにトナー画像を記録紙に転写したときは粉末のまま記録紙に付着して画像を形成しており、例えば指でこすれば該画像は崩れる状態にある。そこへ、例えばキセノンフラッシュランプなどの放電管の閃光を照射すると、トナーは閃光のエネルギーを吸収し、温度が上昇して軟化熔融し、記録紙

に密着する。閃光が終わった後は、該温度が下がり固化して定着画像となって定着を完了し、記録紙に固着した定着画像は、例えば指でこすっても崩れないようになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ここでフラッシュ定着において重要なのは、図4を参照すると、トナー1が溶解して記録紙2にしっかりと密着することであり、そのためにトナーは、外界に放散して温度上昇に寄与しない熱エネルギーの分も含めた光エネルギーを閃光から吸収して十分に溶解しなければならない。従って、与える光エネルギーが不足するとトナーは十分に溶けることができず、満足した定着性が得られない。一方、光エネルギーが強すぎると、トナー1の粘性は急激に低下する(図4

(B))。この時トナー1に働く表面張力が粘性に打ち勝つと印字部のトナーが凝集、移動するため、定着画像にボイド5と呼ばれる白抜け現象が起こり、画像濃度の低下を引き起こす(図4(C))。従って、フラッシュ定着用トナーとしては、該トナーの移動によりボイド5が発生しないことが必要になる。このためフラッシュ定着用トナーとしては、トナー溶解時の粘性の高いバインダ樹脂を用いること、あるいは、トナー溶解時の表面張力の低いバインダを用いることが求められている。

【0007】また、フラッシュ定着用トナーの重要な特性の1つとして、トナーを構成するバインダ樹脂は紙等への定着過程においてすばやく溶解し、冷えて固まった後においては良好な定着性を示す必要がある。このようなトナー特性を得るために、溶解粘度の低い低分子量の、一般にオリゴマと称される低重合高分子(例えば、数平均分子量Mnが1500未満、重量平均分子量Mwが1万以下)が広く用いられている。しかし、これらのオリゴマは分子量が小さいためガラス転移点が低く、例えば、①トナーの貯蔵安定性が低い、②現像機内でブロッキングを起こし易い、③現像機内で融着し易い、また、融着物(粗大トナーなど)が発生し易い、④装置の稼働環境(温度、湿度)の変化によりトナーの特性が変化し易いなどの問題がある。低分子量のオリゴマを用いるとこのような数多くの問題点が生じる理由としては、バインダの融点を低くするために分子量を小さくするとガラス転移点も低くなり、その多くが常温程度になってしまうためである。

【0008】このため、良好なフラッシュ定着性を示し、かつ、前述のような問題点を解決する手段としては、トナーに用いるバインダの融点とガラス転移点を最適化する必要がある、低融点であり、かつ、高ガラス転移点であるバインダを用いたトナーを開発する必要がある。また、フラッシュ定着用トナーに求められる特性として、トナーを構成するバインダ樹脂はフラッシュ定着工程において高温に加熱される際に悪臭を発生しないようにする必要がある。フラッシュ定着工程において悪臭

の発生が問題になるのは、単位時間あたりの印刷速度が増大した時に特に問題となり、これは単位時間あたりに溶解するトナー量が増大するためである。例えば、印刷速度が300mm/secの場合、一般的な印字パターン

(トナーが付着する面積/トナーが付着しない面積の面積比率が0.05程度)の場合、1時間あたりに溶解するトナー量は概ね100g程度となる。このような速度の速い装置においては悪臭が発生し易く、さらに高速の装置ではごくわずかな悪臭の発生が問題となる。

【0009】定着工程における悪臭の発生を防止する技術としては、特開昭63-193155号公報に記載されている方法が提案されている。特開昭63-193155号公報によると、フラッシュ定着工程における悪臭の発生が、トナーバインダ中に含まれる残留モノマ(未反応モノマ)のうち、酸モノマに由来することが記載されている。このような未反応モノマが定着工程において蒸発ないし昇華することにより発生する成分が低含有量のバインダトナーを用いる技術は1つの有効な手段である。

【0010】しかしながら、フラッシュ定着工程におけるトナーの温度は、例えば、特開平4-56869号公報に記載されているように、表面において200℃以上となると言われており、このような高温においては、通常のトナーバインダは熱分解することが多く、結果として熱分解ガス成分を発生するため不快臭を発生する。フラッシュ定着工程におけるトナー温度は前述のようにバインダの熱分解温度に達するため熱分解ガス成分の発生は避けられない。このため、特開昭63-193155号公報に記載された方法を用いても定着臭を無臭にすることはできず、フラッシュ定着工程における定着臭に関わる問題点を解決する手段としては、前記高温溶解した場合においても、熱分解ガス成分の発生量の少ないバインダを用いる、また、熱分解ガス成分が臭気として感じられない成分になるバインダを用いる等の手法をとる必要がある。

【0011】本発明の目的は、フラッシュ定着性に優れ、耐ボイド性に優れ、環境帯電安定性に優れ、貯蔵安定性に優れ、特にフラッシュ定着工程の際に悪臭を発生しないフラッシュ定着トナーに用いるバインダ、およびそのトナー、及びそのトナーを用いる電子写真方法及び装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、トナーに用いるバインダとして、特定のモノマ構成のポリエステルバインダを用いることにより、フラッシュ定着性に優れ、耐ボイド性に優れ、環境帯電安定性に優れ、さらに、フラッシュ定着工程の際に悪臭を発生しないフラッシュ定着用トナーを提供するものである。すなわち、フラッシュ定着装置を有する電子写真装置に用いるトナーにおいて、以下の特徴を有するフラッシュ定着用トナ

ーバインダを用いることにより実現できる。

【0013】(1) フラッシュ定着装置を有する電子写真装置に用いるトナーバインダにおいて、エステル結合および／または脂肪族とのエーテル結合で区切られた直鎖脂肪族炭素鎖がエチレンよりなる構成要素を樹脂全量に対して1～5重量%含有するポリエステル樹脂。

(2) 前記ポリエステル樹脂において、芳香族環の含有量と上記エチレン鎖の含有量の重量比率が50以下である前項(1)記載のポリエステル樹脂。

【0014】(3) 前記ポリエステル樹脂において、酸価が1～10 KOH mg / gである前項(1)記載のポリエステル樹脂。

(4) 前記ポリエステル樹脂において、該ポリエステル樹脂に含まれるメチル側鎖の含有量が樹脂全量に対して10重量部以上含む前項(1)記載のポリエステル樹脂。

【0015】(5) 前項(1)～(4)記載の前記ポリエステル樹脂を50～90重量%含む樹脂混合物からなるトナーバインダ。

(6) ピーク分子量10000以下の架橋ポリエステルとピーク分子量8000以上の直鎖ポリエステルの両方をバインダ樹脂として用い、かつ直鎖ポリエステルの分子量ピークが架橋ポリエステルの分子量ピークより大きいことを特徴とするトナーバインダ。

【0016】(7) 前記(6)のトナーバインダにおいて、架橋ポリエステルが前項(1)～(4)記載のポリエステル樹脂であるトナーバインダ。

(8) 前記(1)～(6)のトナーバインダを必須構成成分とすることを特徴とするトナー。

(9) 前記(8)のトナーを用いて静電像を現像し、転写し、フラッシュ定着することを特徴とする電子写真方法及び装置。

【0017】ここで、エステル結合または脂肪族とのエーテル結合で区切られた構成要素について説明する。一般にポリエステル樹脂は以下の反応によって得られる。

$$n(\text{HO}-\text{A}-\text{OH}) + n(\text{HOOC}-\text{B}-\text{COOH}) \rightarrow \text{HO}(-\text{A}-\text{OCO}-\text{B}-\text{COO}-)_n \text{H} + (2n-1)\text{H}-\text{O}-\text{H}$$

ここで、AまたはBにおいてエーテル結合を含まない場合、その部分をエステル結合どうして区切られた構成要素とする。また、モノマによってはAまたはB内にエーテル結合を含む場合があるが、その場合、上記反応式内のAまたはBは以下の構造式になる。

【0018】 $-\text{COO}-\text{A}-\text{OCO}- = -\text{COO}-\text{A}'-\text{O}-\text{A}''-\text{OCO}-$
 $-\text{OCO}-\text{B}-\text{COO}- = -\text{OCO}-\text{B}'-\text{O}-\text{B}''-\text{COO}-$

ここで、A'、A''、B'またはB''において、エーテル結合を含まない場合、その部分をエステル結合とエーテル結合で区切られた構成要素とする。さらに、モノマによってはA'、A''、B'またはB''内にもエーテル結合を含む場合があるが、同様の処理により、エステル結合とエーテル結合で区切られた構成要素およびエーテ

ル結合どうして区切られた構成要素とに分けられる。

【0019】また、脂肪族とのエーテル結合とは、以下の構造のことである。 $\text{R}-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{R}'$ RおよびR'が脂肪族炭化水素の場合、Aは脂肪族とのエーテル結合で区切られた構成要素となる。図1に、例として、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BisA-EO)、トリメリット酸(TMA)、エチレングリコール(EG)、テレフタル酸(TPA)が結合したポリエステル樹脂の化学構造を示すが、この分子式において熱分解を起こし易い部分は①エステル結合部((a),(b))、②エーテル結合部((c),(d))、③ベンゼン環とそれに結合する炭素の間の結合部((e),(f))である。

【0020】上記に示すバインダおよび／またはそのトナー組成物(1)～(5)、(8)がフラッシュ定着用トナーとして優れる理由は以下の特徴を有するためである。まず、上記トナーバインダを用いることにより、フラッシュ定着工程の際にトナーが高温溶融しても熱分解ガス成分の発生量が少なく、また、発生する熱分解ガス成分が比較的マイルドな臭気成分であり、その臭気成分の発生量が少ないため、フラッシュ定着においても不快臭が発生しないからである。

【0021】すなわち、本発明者らは、フラッシュ定着工程において発生する熱分解ガス成分は、バインダに用いるモノマと該モノマの使用量に強く依存していることを見いだした。フラッシュ定着の際に発生する熱分解ガス成分は熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析器(熱分解GC-MS)等を用いて分析することができ、熱分解GC-MSを用いて熱分解ガス成分を分析すると、熱分解ガス成分とポリエステルの分子構造の比較から熱分解し易い結合部分が決定できる。本発明の構成要件の『エステル結合および／または脂肪族とのエーテル結合』部分は、ポリマを形成する分子鎖において比較的熱分解し易い結合部分である。熱分解し易い結合で区切られた脂肪族炭素鎖は熱分解ガス成分の官能基となり、本発明に示すエステル結合または脂肪族とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖の構造とフラッシュ定着工程における定着臭の間に密接な関係があることを見いだした。すなわち、エステル結合または脂肪族とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖に含まれる炭素数が3以上の場合フラッシュ定着工程において悪臭を発生し、炭素数が2以下の場合、すなわち構成要素がエチレンの場合悪臭が感じられない。また、上記エチレン鎖の含有量が樹脂全量に対して1～5重量%含有すると極めて低臭気である。さらに好ましくは、上記ポリエステル樹脂において、芳香族環の含有量と上記エチレン鎖の含有量の重量比率を50以下とするように構成すると良い。

【0022】ポリエステル樹脂において上記の構成要件を付与するためには、バインダを構成するモノマとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコー

ル、トリエチレングリコール、コハク酸等を用いることによって実現できる。これらのモノマを用いて定着において悪臭を発生しないポリエステルを構成するためには、全モノマに対してエチレングリコールおよび／またはコハク酸を概ね10モル%以上含有するように構成すれば良い。エチレングリコールおよび／またはコハク酸の含有量が10モル%未満の場合、定着工程において悪臭を発生するトナーとなる。好ましくは、さらにポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたはポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを30モル%以上含有するように構成すると良い。

【0023】本発明に用いることのできる他のモノマとしては、ポリエステル樹脂を構成するために従来から使用されているモノマを使用することができる。例えば、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(4, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(4, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等の芳香族ジオール、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、および上記各ジカルボン酸の等の酸無水物および低級エステル、例えば、無水フタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル等の芳香族ジカルボン酸およびその等価物等の芳香族ジカルボン酸等を用いることができる。

【0024】また、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ペンタンジオール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール、ポリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、イタコン酸、および上記各ジカルボン酸等の酸無水物および低級エステル、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル等の脂肪族ジカルボン酸およびその等価物を用いることができる。

【0025】また、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン等の三価以上の多価アルコール、1, 2,

4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸および上記各カルボン酸の酸無水物および低級エステル等の三価以上の多価カルボン酸およびその等価物を用いることができる。

【0026】上記の他のモノマの内、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸は、定着工程におけるポリマの熱分解により悪臭を発生する原因と成り易く、その使用量は概ね10重量%以下、好ましくは5重量部以下とすると良く、また、ポリエステル樹脂のエステル結合または脂肪族とのエーテル結合で区切られた直鎖脂肪族炭素鎖がエチレンよりなる構成要素を樹脂全量に対して1~5重量%含有していれば使用できる。また、芳香族ジオールおよび芳香族ジカルボン酸とその等価物は実用的なガラス転移点を得るために芳香族環の含有量として40~50重量%の範囲で使用する必要がある。

【0027】本発明のバインダ(トナー)は、フラッシュ定着用トナーとして実用的なガラス転移点(T_g、一般的には概ね55℃以上が良いとされる)と良好なフラッシュ定着性とフラッシュ定着工程における低臭気性を得るためには、特徴的な分子量分布のコントロール、モノマ構成のコントロールが必要である。一般的にポリマのT_gは、ポリマを構成する構成モノマ、構成モノマ比率、分子量分布に依存している。構成モノマ、構成モノマ比率は定着工程における悪臭の発生を防止する観点から限られた範囲内でコントロールされなければならないし、分子量分布はフラッシュ定着性を得る観点から限られた範囲内でコントロールされなければならないパラメータである。

【0028】本発明のトナー(バインダ)において、まず、構成モノマとしてエチレン鎖の含有比率が多くなるにつれてフラッシュ定着工程における臭気が弱くなるがT_gは低下する。また、本発明者らはバインダ分子鎖中に一定量のメチル鎖を導入することにより記録媒体に対するバインダ樹脂の浸透性を改善させ、本発明のバインダおよび／またはトナーの定着性をさらに向上させることを見いだしている。さらに、発明者らの検討によると、エステル結合またはエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖に結合するメチル基が定着性改善に寄与するメチル側鎖である。本発明者らの知見によると、メチル側鎖の含有量をバインダ樹脂全量に対して1重量%以上、好ましくは3重量%以上にすると、定着性向上の効果が著しい。また、発明者らの検討によると、導入する側鎖をエチル以上の長鎖にしても同様の定着性改善の効果が得られるものの、フラッシュ定着工程での熱分解フラグメントが悪臭を発する成分になり好ましくない。なおこれらのことを裏付ける証拠として、本発明者らは、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを等量のポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパンに置換することにより定着性が改善することを見いだしている。

【0029】本発明のトナーバインダは、(a) バインダの数平均分子量 M_n を5000以下、好ましくは4000とする、(b) バインダのピーク分子量 M_p を3000以上、好ましくは4000とする、(c) バインダの重量平均分子量 M_w を2~20万、好ましくは3万~15万とすることにより、フラッシュ定着性、耐ボイド性、環境特性等に優れたトナーバインダおよび/またはトナーとなる。

【0030】このような分子量分布を有するトナーバインダとするために、本発明においては架橋構造を導入する3官能以上の多価アルコールまたは3官能以上の多価カルボン酸を使用することにより実現できる。高分子量成分を含む割合が多くなるにつれて耐ボイド性が向上する。しかしながら、架橋が進行しすぎると高分子量成分や低分子量成分の相対比率が増し、高分子量成分の増加の弊害として定着性が低下し、低分子量成分の増加の弊害として T_g が低下し易く、限られた範囲内でコントロールすることが好ましいことが明らかとなっている。 T_g に関しては分子量ピーク M_p を3000以上としなければならない、これより低いと T_g が50℃以下となり、実用的なトナーでない。また、フラッシュ定着性については重量平均分子量 M_w を20万以下、好ましくは15万以下、としなければならない、これより大きいとフラッシュ定着性が著しく損なわれ、実用的なトナーではない。 T_m は130℃以下がよい。一方、トナーに耐ボイド性を付与するためには重量平均分子量 M_w を2万以上とすれば良く、これより低いと耐ボイド性を付与することができない。このような分子量分布を有するバインダを得るためには、3官能以上の多価アルコールまたは3官能以上の多価カルボン酸の使用量を1~10重量%の範囲内とすることにより得ることができる。

【0031】トナー T_g を高める手法として上記の手法とは別に、本発明者らは以下のトナーとすることにより、高 T_g であり、貯蔵安定性の高いフラッシュ定着トナーを得ることができることを見いだした。

(6) フラッシュ定着装置を有する電子写真装置に用いるトナーバインダおよびそのトナー組成物において、ピーク分子量10000以下の架橋ポリエステルとピーク分子量8000以上の直鎖ポリエステルの両方をバインダ樹脂として用い、かつ、直鎖ポリエステルの分子量ピークが架橋ポリエステルの分子量ピークより大きいことを特徴とするトナーバインダ。

(7) 上記トナーにおいて、架橋ポリエステルが(1)~(5)項記載のポリエステル樹脂を用いたトナーバインダ。

【0032】上記に示すトナーバインダを用いたトナーが貯蔵安定性に優れ、フラッシュ定着トナーとして優れた理由は以下の特徴を有するためである。まず、上記ト

ナーバインダのうちピーク分子量8000以上の直鎖ポリエステルは T_g が高く、高いトナー T_g を得ることができるためである。直鎖ポリエステルは M_w が2000以下の分布幅が非常に狭いポリマーを用いるのが好ましい。ただし、直鎖ポリエステルは低粘性であるため、直鎖ポリエステルバインダを単独で用いた場合、フラッシュ定着において定着画像にボイドが発生し易く、ハイレベルの定着画像、例えば、OD1.3以上の定着画像を得ることができない。ハイレベルの定着画像を得るためには、上記直鎖のポリエステルとともに、ピーク分子量10000以下の架橋ポリエステルを併用することにより実現できる。このとき、直鎖ポリエステルの高 T_g の性能と架橋ポリエステルのハイレベルな定着画像の性能を両立するためには、直鎖ポリエステルのピーク分子量が架橋ポリエステルのピーク分子量より大きくした場合にのみに限られる。バインダブレンドにより高いトナー T_g を得る方法は、バインダのピーク分子量をコントロールする方法に比べて、耐ボイド性、フラッシュ定着性に与える影響が小さく、よりハイレベルの耐ボイド性、フラッシュ定着性、貯蔵安定性を確保することができる。上記ブレンドを模式的に図解すると図2の様な関係になる。

【0033】直鎖ポリエステルと架橋ポリエステルのブレンド比率は、直鎖ポリエステルの T_g と架橋ポリエステルの耐ボイド性から決めるべきパラメータであるが、直鎖ポリエステルは概ね20重量%以上、架橋ポリエステルは概ね50重量%以上含有すると良い。さらに、架橋ポリエステルとして(1)~(4)項記載のポリエステル樹脂を用いると低定着臭であり、貯蔵安定性、フラッシュ定着性に優れたトナーとなる。

【0034】以上の特徴を有する本発明のバインダおよび/またはトナーを構成することにより、①フラッシュ定着工程における定着臭の発生を防止する、②フラッシュ定着性を確保する、③耐ボイド性を確保する、④貯蔵安定性が高い、等の目的を達成することができる。上記のポリエステルポリマーは単独でトナーバインダとして用いることができるが、必要に応じて他のバインダと併用しても用いることができる。他のバインダと併用して用いる場合、ブレンドするバインダは従来からトナー用に用いられているものとブレンドすることができ、例えば、本発明以外のポリエステル樹脂、エポキシ、ポリアミドなどを用いることができる。ただし、本発明者らの知見によるとスチレン、スチレンアクリル樹脂等とのブレンドはフラッシュ定着工程での熱分解ガス成分としてスチレン、キシレン等が多量に発生するため好ましくなく、また、他のバインダと併用する場合、本発明のポリエステルポリマーの含有量を結着樹脂総量の50重量%以上とする。50重量%未満の場合、本発明のポリエステルポリマーの有する優れたフラッシュ定着性、耐ボイド性、熱安定性が失われるためである。

【0035】本発明に用いるバインダ樹脂は、従来公知の方法で製造できる。すなわち、酸または酸の低級アルキルエステルとアルコールを必要に応じてスズ、チタン、ニッケル系有機物を触媒として添加し、150～300℃の環境下で縮合反応させることにより製造できる。本発明で用いるトナーは、従来公知の方法で製造できる。すなわち、バインダ樹脂、着色剤および要すればカーボン、帯電制御剤などを、例えば、加圧ニーダ、ロールミル、エクストルーダなどにより熔融混練して均一に分散し、例えば、ジェットミルなどにより、微粉碎化し、分級機、例えば、風力分級機などにより分級して所望のトナーを得ることができる。

【0036】フラッシュ定着用トナーの代表的組成は、バインダ樹脂に、顔料、帯電性付与剤としてカーボン0.5～10重量%、帯電制御剤0.5～5重量%、必要に応じてワックス、磁性粉等の他の添加剤を使用し、残部（通常80～99重量%）がバインダである。トナーの粒径は一般的には1～20μmである。以上に述べてきたフラッシュ定着用バインダおよび／またはトナーは、光閃光型定着装置を兼ね備えた電子写真装置に用いる現像剤に用いると、優れたスラッシュ定着性、優れた低臭気性、優れた耐ボイド性、優れた安定性を示す。このような優れた諸特性のうち、低臭気性能は電子写真装置の印刷速度が速くなるとともに大きな特徴となる。すなわち、低臭気性能は単位時間あたりに熔融するトナー量に依存しており、利用者が印字パターンとしてベタ画像を連続的に印刷する場合他に、単位時間あたりに熔融するトナー量が多くなりやすい印刷速度の早い装置においては重要な性能となる。一般的な印刷パターン（単位時間にトナーが付着する面積／単位時間あたりに印刷に供する全用紙面積の比率〔印字率〕が0.05程度）を印刷した場合、印刷速度が300mm/sec以上の印刷速度を有する電子写真装置において重要な性能となる。この印刷スピードにおいては、単位時間あたりに熔融するトナー量は概ね100g／時間程度となる。このような、単位時間あたりの熔融／定着するトナー量の大きいプリンタにおいては、市販のトナー（熱ロール定着用トナー）に比べてはるかに低臭気である。

【0037】以上に述べてきた（1）～（8）項記載の

ダイ	1mm×1mmφ
サンプル量	1.5g ペレット
予熱時間	60℃

【0041】〔ガラス転移点（T_g）〕ガラス転移点T_gは示差走査熱量計（DSC-20：セイコー電子）を用いて測定した。昇温速度5℃／分の昇温吸熱曲線から求めた。また、測定の前処理として、サンプルを金属ホルダに10mgを入れ、170℃のホットプレート上に5分間放置し、急冷しないで室温まで自然冷却した。測定温度範囲は30～100℃とした。

【0042】〔分子量分布〕分子量分布は、ゲルパーミ

トナーを用いることにより、例えば、図3に示す電子写真装置とすると良い。まず、トナーは（1）～（8）項記載のトナーを用い、例えば、鉄粉等の磁性粉と混合したものを現像剤として使用する。トナーと磁性粉の混合比率は1～20wt%程度が一般的である。この現像剤11を攪拌スクリュウ12で混合攪拌するとトナーが摩擦帯電する。摩擦帯電した現像剤は現像ローラ13により感光ドラム14表面に搬送され、感光ドラム14の静電像パターンに従い帯電したトナーが感光ドラムに付着し、可視画像が得られる。該ドラム14上のトナー像は記録媒体15、例えば、紙等に転写し、これをフラッシュ光17により加熱、熔融することにより該トナーを紙に浸透させ、定着画像18を得ることができる。なお、図3中、16は転写部、19は前帯電手段、20は露光部である。

【0038】この印刷方法、および、電子写真方式が優れるのは以下の特徴があるからである。まず、定着方式がフラッシュ定着であるため、

- ① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない、
- ② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である、
- ③ システムダウンにより定着器内に記録紙が詰まっても発火しない、
- ④ のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく、定着可能である、等の利点がある。さらに、（1）～（8）項記載のトナーバインダ／トナーを使用するためフラッシュ定着において、悪臭を発生せず、低定着臭である。また、フラッシュ定着性に優れ、耐ボイド性に優れたハイレベルの定着画像が得られる。また、貯蔵安定性に優れるためである。

【0039】なお、本発明において記載されている諸物性値の測定は以下の手法により測定された値である。

【0040】〔融点（軟化点）〕融点はフローテスタ（島津フローテスタCFT-500：島津製作所）を用いて測定した。測定は下記の条件で昇温フローテストを行い、4mmプランジヤーが降下した時のサンプル温度を融点とした。

昇温速度	6℃／分
荷重	20kgf
予熱時間	300秒

ッションクロマトグラフィー（GPC）に、カラム（東ソー、GMH×3本）を装着した装置を用いて試料をテトラヒドロフラン（THF）に0.2wt%の濃度で溶解し、温度20℃において1ml／minの流速で測定を行った。なお、試料の分子量分布の測定に際しては、該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。

【0043】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0044】

【実施例】

(例1) ジオールとしてポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 29.1重量部 (22モル%)、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 31.6重量部 (22モル%)、エチレングリコール 2.9重量部 (11モル%)、酸としてジメチルテレフタル酸 32.4重量部 (40モル%)、また、3官能カルボン酸としてトリメリット酸無水物 4.0重量部を組み合わせポリエステル樹脂 1 を作成した。作成したポリエステル樹脂 1 を用いて、トナー作成および評価を以下の方法により行った。

【0045】 バインダ 90重量部、着色剤としてカーボンブラック (ブラックパールズ L、キャボット製) 7重量部、帯電制御剤としてニグロシン染料 (オイルブラック BY、オリエント化学 (株)) 3重量部を加え、加圧ニードにより 130℃、30分溶融混練し、トナー塊を得た。冷却したトナー塊をロータリプレックス粉砕機により粒径約 2mm の粗トナーとした。次いで、粗トナーをジェットミル (PJM 粉砕機、日本ニューマチック工業 (株)) を用いて微粉砕を行い、粉砕物を風力分級機 (アルピネ社製) により分級し、粒径 5~20 μm の正帯電トナー 1 を得た。該トナー 5重量部、キャリアとして不定形鉄粉 TSV100/200 (パウダテック (株)) 95重量部からなる現像剤を調製した。

【0046】 まず、トナーのフラッシュ定着性を評価するために、フラッシュ定着方式を採用している F6700D レーザプリンタ (富士通 (株)) を用いて 5mm 角のベタ画像を印字し、テープ剥離試験を行った。この時、定着器の設定条件は容量 160 μF のコンデンサを用い、充電電圧 2000V とし、フラッシュランプに印加した。また、記録媒体上のベタ画像のトナー層厚は約 15 μm にした。テープ剥離試験は、ベタ画像部に粘着テープ (スコッチメンディングテープ、住友 3 (株)) を軽く貼り、直径 100mm、厚さ 20mm の鉄製円柱ブロックを円周方向に一定速度でテープ上を記録媒体に密着させた状態でころがし、しかる後、テープを記録媒体から引き剥がした。定着性の指標として、テープ剥離前後の光学画像濃度 (OD) の比率 (百分率) の大きさから定着性の良否を判断し、この比率が 80% 以上のものを定着性良好とした。光学画像濃度は PCM メータ (マクベス製) を用いて測定した。定着性は 96% であり、良好であった。

【0047】 また、定着画像におけるボイドの発生状況はフラッシュ定着画像のベタ部を顕微鏡で写真撮影し、その写真を画像処理し、黒部 (トナーで覆われている部

分) と白部 (トナーで覆われていない部分) の面積比率を求めた。黒部の占める割合が 90% 以上である場合を良好とした。測定の結果、トナーの隠蔽率は 95% であり、また、OD は 1.34 であり良好であった。

【0048】 さらに、トナーの熱安定性は、トナー 20g をポリビンに詰め、55℃、30%RH 環境中に 12 時間暴露し、取り出したトナーから 200 メッシュ (75 μm) 以下のトナーを除去し、残ったトナー重量の大きさから評価した。残ったトナー重量が 10wt% 以下の場合を良好とした。メッシュ上に残ったトナーは無く、良好であった。

【0049】 また、フラッシュ定着工程における悪臭の強さを評価するために、定着器の充電電圧を 2200V にあげてフラッシュランプに印加した。また、記録媒体上のベタ画像のトナー層厚は約 15 μm (1 時間あたり約 200g のトナーが溶融/定着する条件) にして、200~300 枚の連続印刷している状態において定着器から発生する定着臭を官能評価し、感じられた臭気の強さを 5 段階で評価した。評価の基準は以下の通りである。

【0050】 1…ほとんど臭気を感じないレベル
2…臭気を感じることができが気にならないレベル
3…臭気を感じることができ、その環境に長時間いると不快な感じを受けるレベル
4…やや強い臭気を感じることができ、短時間で不快な感じを受けるレベル
5…強い臭気を感じることができ
本発明では、臭気を感じることができが気にならないレベル (上記基準 2) より低臭気なものを良好とした。官能評価の結果、定着臭の強さは基準 1 レベルであり問題無いレベルであることがわかった。

【0051】 (例 2) ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例 1 記載の方法と同様に試作、評価した。評価の結果、定着臭は全く感じられず基準 1 レベルであり、定着性は 95%、OD は 1.32 であり良好であった。保存性についても問題ないことがわかった。

【0052】 (例 3) ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ジエチレングリコール、テレフタル酸、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例 1 記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は全く感じられず基準 1 レベルであった。定着性は 95% であり、OD は 1.35 であった。保存性についても 5% 以下で

あり、問題ない。

【0053】(例4) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジエチレングリコール、テレフタル酸、イソフタル酸、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準1レベルであり良好であった。定着性は100%であり、ODは1.39であり良好であった。保存性も問題ないレベルであった。

【0054】(例5) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 2-プロピレングリコール、エチレングリコール、テレフタル酸ジメチル、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準2レベルであり、わずかに臭気を感じることができたが問題ないレベルであった。定着性はほぼ100%であり、ODは1.30であり良好であった。保存性は5%であり問題なかった。

【0055】(例6) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、テレフタル酸、イソフタル酸、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準2レベルであり、わずかに甘い定着臭を感じることができたが問題ないレベルであった。定着性はほぼ100%であり、ODは1.30であり、良好であった。保存性は0%であり問題なかった。

【0056】(例7) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 2-プロピレングリコール、エチレングリコール、テレフタル酸ジメチル、フマル酸、およびトリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準2レベルであり、わずかにゴム臭が感じられたが問題ないレベルであった。定着性は100%であり、ODは1.35であり、良好であった。保存性は5%以下であり問題ないレベルであった。

【0057】(例8) 実施例4記載のポリエステル樹脂を50重量部、エポキシ樹脂(エピクロンEXA-1191; 大日本インキ工業)を40重量部を用いることを

除いては例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭はわずかに感じられたが基準2レベルであり問題ないレベルであった。定着性は100%であり、また、ODは1.38であり、良好であった。保存性は0%であり全く問題なかった。

【0058】(例9) 実施例3記載のポリエステル樹脂60重量部、下記比較例5記載のポリエステル30重量部を用いることを除いては例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は全くなく、基準1レベルであり非常に低臭気であった。また、定着性は100%であり、ODは1.40であり非常に高品位の画質が得られた。保存性については5%以下であり問題ないレベルであった。

【0059】(例10) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、テレフタル酸、イソフタル酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準4レベルであり、強いゴム臭が発生し、短時間で不快な感じを受けるレベルの不快臭が発生した。定着性は95%程度であり、ODは1.18(画像隠蔽率60%)であり、良い画質が得られなかった。保存性は5%以下であり問題ないレベルであった。

【0060】(例11) ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコール、ジメチルテレフタル酸、コハク酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準1レベルであり、また、定着性は95%であり、ODは1.31程度であり問題なかったが、保存性は20%以上であり、問題があった。

【0061】(例12) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコール、テレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、コハク酸、トリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準4レベルであり、強い甘い臭いが発生し、その環境に長時間いると不快な感じを受けた。定着性は100%であり、また、ODは1.38であり、高品位の画質が得られた。保存性は5%以下であり、問題なかった。

【0062】(例13) ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 2-プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸

を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準2レベルであり、問題なかった。定着性は60%であり、また、ODは1.35であり、定着性に問題があった。保存性は5%以下であり問題ないレベルであった。

【0063】(例14)ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、テレフタル酸、トリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準2レベルであり、問題なかった。定着性は100%であり、また、ODは1.20(画像隠蔽率70%)であり、良い画質は得られなかった。保存性は5%以下であり問題ないレベルであった。

【0064】(例15)ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジエチレングリコール、テレフタル酸、フマル酸、トリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準3レベルであり、ゴムが焼け焦げる臭いが発生し、その環境に長時間いると不快な感じを受けた。定着性は50%であり、ODは1.30程度であり、定着性に問題があった。保存性は0%であり、問題ないレベルであった。

【0065】(例16)例7記載のエポキシ樹脂90重量部を用いることを除いては、例1記載の方法と同様に試作、評価した。定着臭は基準3レベルであり、やや甘味のある臭いが発生し、その環境に長時間いると不快な感じを受けた。定着性は100%であり、ODは1.28程度であり、良い画質が得られた。保存性は0%であり、問題ないレベルであった。

【0066】(例17)ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、テレフタル酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1に用いたバイндаと同様に作成した直鎖ポリエステルを20重量%、例5に用いたバイнда70重量%を用いることを除いては例1と同様に試作評価した。定着臭は基準2レベルでありトナー5と同程度のレベルであった。定着性はほぼ100%であり、ODは1.3であり、良好であった。保存性については0%であり、トナー5より良かった。

【0067】(例18)ポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、テレフタル酸、トリメリット酸を原料モノマとしてポリエステル樹脂を作成することを除いては、例1に用いたバイндаと同様に作成した直鎖ポリエステルを40重量部、例11で用いたバイнда40重量部を用いることを除いては例1と同様に試作評価した。定着臭は基準1レベルであり問題なかった。定着性はほぼ100%であり、ODは1.32であり、良好であった。保存性については0%であり、例11の保存性を改善できた。

【0068】試作したバイндаのモノマ組成と物性値、該バイндаを用いてトナーとした時のトナー特性を表1-1~表1-4に示す。なお、これらの表中、EOはポリオキシエチレン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、POはポリオキシプロパン(2, 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、EGはエチレングリコール、DEGはジエチレングリコール、12PGは1, 2-プロピレングリコール、NPGはネオペンチルグリコール、TPAはテレフタル酸、IPAはイソフタル酸、DMTはジメチルテレフタレート、SAはコハク酸、FAはフマル酸、TMAはトリメリット酸(以上、モノマー)を示し、 $-C_2H_4-$ はエチレン、 $-C_6H_4-$ はフェニレン、 C_6H_4/C_2H_4 はフェニレンとエチレンのモル比、 $-CH_3$ はメチルを示す。

【0069】まず、フラッシュ定着の際に発生する定着臭は、バイндаに含まれるエチレン鎖の含有量に依存していることが明らかである。すなわち、トナーバイндаについて、エステル結合または脂肪族とのエーテル結合で区切られた脂肪族炭素鎖がエチレンよりなる構成要素を樹脂全量に対して1~5重量%含有するバイндаを用いたトナー(1~9、例11, 13, 14のバイнда、およびまたは、トナー)は低臭気である。また、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、フマル酸を含有すると強い悪臭を発生するが(例12)、エチレングリコールおよび/またはコハク酸も含有すると(例5, 6, 7)ある程度低臭気になる。ただし、エチレングリコールおよび/またはコハク酸を含有していても、他の脂肪族ジオールおよびまたは他の脂肪族ジカルボン酸が10重量%以上含まれると(例12)悪臭を発生する。

【0070】フラッシュ定着性はバイндаの重量平均分子量Mwに依存し、重量平均分子量Mwが20万を越えるトナー(例15)はフラッシュ定着性が低い。また、ODもバイндаの重量平均分子量に依存し、重量平均分子量Mwが2万以下のトナー(例10, 14)は耐ボイド性が低く、画像隠蔽率が60~70%程度であり、低いODしか得られない。

【0071】保存安定性については、バイндаのTgに依存し、Tg55℃以下のトナー(例11)は問題とな

る。また、分子量ピークMpを大きくするとTgは高くなり、Mpを3000以上とすることにより、Tg55℃以上を確保することができる。また、直鎖ポリエステルと架橋ポリエステルのブレンドして、トナーTgを55℃以上としたトナー（例17、18）は貯蔵安定性に優れる。この直鎖ポリエステルと架橋ポリエステルの併

用するトナーにおいて、低臭気、かつ、フラッシュ定着性に優れるバインダ（例1～9）を架橋ポリエステルとして用いたトナー（例17）は、低定着臭、かつ、フラッシュ定着性に優れ、さらに、貯蔵安定性に優れる。

【0072】

【表1】

表1-1

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EO	29.3	39.2	18.0		23.6	32.9	27.6	エポキシ	例3の
PO	32.2	33.3	50.7	63.7	25.9	23.0	30.3	+	バインダ
EG	2.8				3.3		5.9	例4の	+
DEG			4.2	5.2		5.4		バインダ	例14の
12PG					5.9		1.4		バインダ
NPG						3.8			
TPA		10.3	21.0	14.9		22.9			
IPA		8.4		6.8		7.6			
DMP	31.8				38.5		24.8		
SA		5.1							
FA							2.7		
TMA	3.9	3.7	6.1	9.4	2.8	4.4	7.3		
-C ₂ H ₄ -	2.0	2.0	2.7	2.9	2.2	3.7	3.5		
-C ₆ H ₄ -	46.7	45.5	44.7	43.7	44.2	44.2	42.9		
C ₆ H ₄ /C ₂ H ₄	23.4	22.7	16.7	14.9	20.2	12.0	12.3		
-CH ₃	3.4	3.3	5.0	6.3	4.1	3.5	3.5		

注）表中の原料モノマ組成の単位は重量部

【0073】

30 【表2】

表1-2

例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
EO	34.1		30.8	58.5	28.7	31.7	エポキシ	19.5	19.7
PO	37.3	50.9	25.3	7.6	31.5	38.8		49.8	50.4
EG				1.3					
DEG		12.6		2.3	2.3	1.2			
12PG				1.0					
NPG			11.3		5.1				
TPA	20.0		9.4	15.9	31.6	13.9		30.7	29.8
IPA	8.6			6.8					
DMP		22.2	9.2					+	
SA		7.9	6.7					例5	
FA						3.9		の	
TMA		6.4	7.3	6.6	0.8	10.5		バインダ	0.1
-C ₂ H ₄ -	0.6	9.6	2.3	3.0	1.9	1.3		0.4	0.4
-C ₆ H ₄ -	48.0	37.0	39.4	46.5	44.8	44.7		47.6	47.5
C ₆ H ₄ /C ₂ H ₄	76.5	3.9	17.0	15.5	24.0	34.9		132.2	130.7
-CH ₃	3.7	5.3	6.1		4.7	3.8		5.0	5.0

【0074】

【表3】

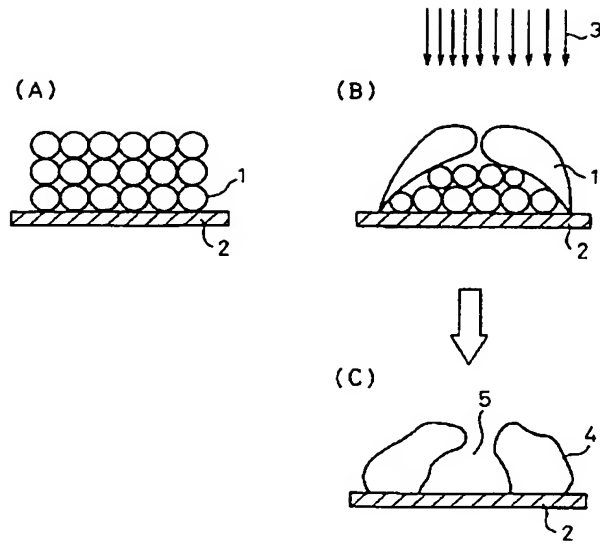
表1-3

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tm	121	125	123	125	116	123	126		
Tg	61	63	59	58	56	58	59		
Mn	2800	3000	3000	4100	2500	3000	3000		
Mp	5000	5200	5000	5500	4500	5000	5500		
Mw	52000	72000	50000	120000	25000	40000	75000		
AV	3.5	3.8	7.3	7.7	3.6	2.8	8.9		
定着臭	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎
定着性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
OD	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎
保存性	○	◎	○	○	○	○	○	◎	○

【0075】

【表4】

【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G

9/08

3 9 1

技術表示箇所

- (72)発明者 荻野 健
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 内藤 浩昭
兵庫県加東郡社町佐保35番 (番地なし)
富士通周辺機株式会社内
- (72)発明者 奥 亮
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 木戸 和彦
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 山本 隆志
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

- (72)発明者 桜井 英二
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 片桐 善道
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 丸山 正俊
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 日
本カーバイド工業株式会社内
- (72)発明者 新夕 秀典
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 日
本カーバイド工業株式会社内
- (72)発明者 松岡 圓生
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 日
本カーバイド工業株式会社内